

## 【補助事業概要の広報資料】

補助事業番号 26-120  
補助事業名 平成26年度 高絶縁性無鉛強誘電体薄膜の開発 補助事業  
補助事業者名 兵庫県立大学大学院工学研究科 藤澤 浩訓

### 1. 研究の概要

現在、強誘電体を用いた各種デバイス（強誘電体メモリ、圧電トランスデューサ、焦電センサなど）には、主に鉛を含む強誘電体が利用されているが、環境負荷の観点から鉛を含まない無鉛材料による代替が望まれている。本事業では、代表的な無鉛材料の一つである鉄酸ビスマス薄膜について、その弱点である低い絶縁性の改善に取り組み、最大で4桁の絶縁性向上を実現した。

### 2. 研究の目的と背景

現在、強誘電体を用いた各種デバイス（強誘電体メモリ、圧電トランスデューサ、焦電センサなど）には、主に鉛を含む強誘電体利用されているが、環境負荷の観点から鉛を含まない無鉛材料による代替が望まれている。無鉛強誘電体の鉄酸ビスマスは鉛系強誘電体に匹敵する大きな自発分極を有するが、絶縁性が低いことがその応用を妨げている。そこで本事業では、実用に耐えうる絶縁性をもつ鉄酸ビスマス薄膜を実現し、無鉛強誘電体デバイス実現に貢献することを最終目的とする。具体には、その電気伝導について詳しく調べ、その低い絶縁性の原因を明らかにした上で、絶縁性を低下させる原因を除去し、高絶縁性の鉄酸ビスマス薄膜を得るための指針を確立することを目的とする。

### 3. 研究内容

#### ①高絶縁性無鉛強誘電体薄膜の開発

[http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/eecs/eecs7/h26\\_ringring.html](http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/eecs/eecs7/h26_ringring.html)

微傾斜したSrTiO<sub>3</sub>単結晶基板上に高純度原料(4N)によるターゲットを用いたスパッタ法により、単分域単結晶鉄酸ビスマス(BiFeO<sub>3</sub>):BF<sub>0</sub>薄膜を作製し、その電気伝導に、組成やドメイン構造、元素添加などが及ぼす影響について調べた。化学量論的組成かつドメインウォール(DW)を持たない単分域BF<sub>0</sub>薄膜が最も絶縁性が高いことを見いだした。DWの幅は数nm以下であったが、DW近傍の幅数10nmの領域に内部電界が存在し、導電性の変化を生じさせていることが示唆された。これらのBF<sub>0</sub>薄膜の電気伝導は50~200meVの浅い準位を持つ空間電荷制限電流によって最もよく説明された。Zn及びMnの添加について検討し、1%以下のZn添加が絶縁性を向上させること、Mn添加は導電機構を変化させることを見いだした。少量(1%以下)のZnとMnの同時添加により、絶縁性は最大で4桁向上した。また、光照射下の電気伝導についても詳しく調べ、光キャリアの発生に加え、二次の非線形光学効果に基づく大きな

光起電力が発生することを見いだした。また、高純度原料を用いたMOCVD法によるBF0薄膜の作製を行い、スパッタ膜と同等の強誘電性を実現した。

#### 4. 本研究が実社会にどう活かされるか

強誘電体を用いたデバイスとして、不揮発性メモリをはじめ、圧電アクチュエータ・センサや焦電センサなどが、ICカードやスマホ、インクジェットプリンタなどの電気電子機器に幅広く実用されている。これらのほとんどは鉛系強誘電体を利用されているが、本研究で実現した絶縁性の高い無鉛強誘電体薄膜による置き換えが実現すれば、環境負荷の低減が期待できる。

#### 5. 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

これまで、鉛系強誘電体を対象としてその薄膜やナノ構造の高品質化に注力してきたが、本研究は無鉛強誘電体においてもそれが重要であることを実証するものである。一方で、鉛系強誘電体とは大きく異なる点もあり、本研究の成果は、今後、強誘電体の真の物性やDWで見られる特異物性を理解する上で基礎となる有用な知見として位置づけられる。

#### 6. 本研究にかかわる知財・発表論文等

##### 【発表論文等】

##### (1) 原著論文発表（欧文誌 3 件）

① H. Fujisawa, S. Seto, S. Nakashima and M. Shimizu, Thicknesses of domain walls in rhombohedral BiFeO<sub>3</sub> thin films evaluated by scanning nonlinear dielectric microscopy, Jpn. J. Appl. Phys. 53 09PA13, 2014.

<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.09PA13>

② S. Nakashima, T. Uchida, D. Nakayama, H. Fujisawa, M. Kobune and M. Shimizu, Bulk photovoltaic effect in a BiFeO<sub>3</sub> thin film on a SrTiO<sub>3</sub> substrate, Jpn. J. Appl. Phys. 53 09PA16, 2014.

<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.09PA16>

③ S. Nakashima, T. Uchida, K. Takayama, H. Fujisawa, M. Shimizu, Influence of the polarization direction of light on the anomalous photovoltaic effect in BiFeO<sub>3</sub> thin films, J. Korean Phys. Soc., 66, 1389 (2015).

<http://dx.doi.org/10.3938/jkps.66.1389>

##### 【学会発表】

① T. Uchida, H. Fujisawa, S. Nakashima and M. Shimizu, Influence of Domain Structure on Photovoltaic Effects in BiFeO<sub>3</sub> Thin Films on SrTiO<sub>3</sub> Substrates, the 10th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics P-049, p.83 (International Conference Center Hiroshima 17-20 August 2014)

- ② K. Shigematsu, H. Fujisawa, S. Nakashima and M. Shimizu, Electrical Properties of Mn- and Zn-doped Single-domain BiFeO<sub>3</sub> Thin Films, the 10th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics P-056, p.90 (International Conference Center Hiroshima 17-20 August 2014)
- ③ T. Uchida, H. Fujisawa, S. Nakashima and M. Shimizu, Photovoltaic Effects of BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Grown on SrTiO<sub>3</sub> Substrates with Various Orientation, International Union of Materials Research Societies-The IUMRS International Conference in Asia 2014 (IUMRS-ICA), C10-P26-003 (Fukuoka Univ. 24-30 August 2014)
- ④ 重松晃二、中嶋誠二、藤沢浩訓、清水勝、単一ドメイン BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の電気的特性に Mn 及び Zn ドープが及ぼす影響(Ⅱ)、平成 26 年(2014)第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 No. 18a-A9-10. (2014 年 9 月 18 日、北海道大学札幌キャンパス)
- ⑤ 内田智久、中嶋誠二、藤沢浩訓、清水勝、配向の異なる SrTiO<sub>3</sub> 基板上に作製した BiFeO<sub>3</sub> 薄膜のバルク光起電力効果、平成 26 年(2014)第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 No. 19a-A9-10. (2014 年 9 月 19 日、北海道大学札幌キャンパス)
- ⑥ 坂本 広太、藤沢 浩訓、中嶋 誠二、清水 勝、平成 27 年(2015)第 62 回応用物理学会春季学術講演会 No. 11p-P4-5. (2015 年 3 月 11 日、東海大学湘南キャンパス)
- ⑦ 重松 晃二、中嶋 誠二、藤沢 浩訓、清水 勝、単一ドメイン BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の電気的特性に Mn 及び Zn ドープが及ぼす影響(Ⅲ)、平成 27 年(2015)第 62 回応用物理学会春季学術講演会 No. 13a-A21-12. (2015 年 3 月 13 日、東海大学湘南キャンパス)
- ⑧ 瀬戸 翔太、中嶋 誠二、藤沢 浩訓、清水 勝、SrTiO<sub>3</sub> バイクリスタル基板上への BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の作製、平成 27 年(2015)第 62 回応用物理学会春季学術講演会 No. 13a-A21-13. (2015 年 3 月 13 日、東海大学湘南キャンパス)
- ⑨ 高山 幸太、中嶋 誠二、藤沢 浩訓、清水 勝、SrTiO<sub>3</sub> 基板上に成長した単一ドメイン BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の異常光起電力効果、平成 27 年(2015)第 62 回応用物理学会春季学術講演会 No. 14a-A21-7. (2015 年 3 月 14 日、東海大学湘南キャンパス)

